

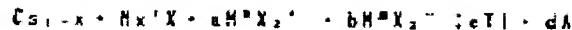
ALKALI HALIDE PHOSPHOR

Patent number: JP61073786
Publication date: 1986-04-15
Inventor: TSUCHINO HISANORI; KANO AKIKO; AMITANI KOJI;
SHIMADA FUMIO
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: C09K11/61; G21K4/00
- european:
Application number: JP19840196366 19840918
Priority number(s): JP19840196366 19840918

[Report a data error here](#)

Abstract of JP61073786

PURPOSE: The Tl-activated title phosphor having excellent luminescence brightness of accelerated phosphorescence, response characteristic, and persistence characteristic of accelerated phosphorescence, obtained by mixing a Tl compound and other four kinds of coactivator components in the specified proportions, and baking this mixture in a weakly reducing atmosphere or a neutral atmosphere. CONSTITUTION: Coactivator components comprising compounds of LiX, NaX, RbX, CsX, etc. (A), BeX₂, MgX₂, etc. (B), YX₃, LaX₃, GdX₃, etc. (C), TIX, Ti₂O, etc. (D), and Eu, Tb, Ce, etc. (E) in the proportions to give a composition of the formula (wherein M_I is Li, Na, K or Rb; M_{II} is Be, Mg, Ca, Sr, Ba, etc.; M_{III} is Y, La, Lu, Sm, Al, Ga, Gd, In, etc.; X, X' and X'' each are a halo gen; A is Eu, Tb, Ce, Tm, Nd, Gd, Lu, Na, Mg, etc; 0<=X<0.9; 0<=a, b<0.5; 0<=c, d<0.2) are weighed and mixed. This mixture is baked at 450-1000 deg.C for 0.5-6hr in a weakly reducing atmosphere or a neutral atmosphere, and is then ground. This ground material is baked again under the same conditions as mentioned above, and is then quenched.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-73786

⑫ Int.Cl.
C 09 K 11/61
G 21 K 4/00識別記号 序内整理番号
7215-4H
6656-2G

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 アルカリハライド螢光体

⑮ 特願 昭59-196366

⑯ 出願 昭59(1984)9月18日

⑰ 発明者 土野 久憲 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑰ 発明者 加野 亜紀子 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑰ 発明者 綱谷 幸二 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑰ 発明者 島田 文生 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑰ 出願人 小西六写真工業株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑰ 代理人 弁理士 野田 義親

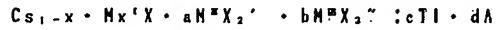
明細書

1. 発明の名称

アルカリハライド螢光体

2. 特許請求の範囲

1) 組成式が



(但し、 M^{\oplus} はLi, Na, K およびRbから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 M^{\oplus} はBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, CuおよびNiから選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、 M^{\oplus} はSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, GaおよびInから選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、 X_1^{\ominus} , X_2^{\ominus} および X_3^{\ominus} はF, Cl, BrおよびIから選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、 A はEr, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Na, Ag, Cu, Mg, Pb, Bi, MnおよびInから選ばれる少なくとも一種の金属である。また、 x , a , b , c および d はそれぞれ

$$0 \leq x < 0.9, 0 \leq a < 0.5, 0 \leq b < 0.5, 0 \leq c,$$

$< 0.2, 0 \leq d < 0.2$ の範囲の数値である。ただし、 $x = 0$ のとき、 X は少なくとも二種のハロゲンである。)

で表わされるアルカリハライド螢光体。

2) 前記組成式における b が $0 \leq b < 10^{-2}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリハライド螢光体。

3) 前記組成における M^{\oplus} がY, La, Lu, Sm, Al, Ga, Cd およびInから選ばれる少なくとも一種の三価金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載のアルカリハライド螢光体。

4) 前記組成式における X_1^{\ominus} がF, ClおよびBrから選ばれる少なくとも一種のハロゲンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載のアルカリハライド螢光体。

5) 前記組成式における M^{\oplus} がBe, Mg, Ca, SrおよびBaから選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかの項記載のアルカ

リハライド蛍光体。

6) 前記組成式における c が $10^{-6} \leq c \leq 0.1$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの項記載のアルカリハライド蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はタリウムで付活したアルカリハライド蛍光体に関するものである。

(従来技術)

従来アルカリハライド蛍光体としては CsI:Na , CsI:Tl , CsBr:Tl , RbBr:Eu , RbCl:Eu , KCl:Tl , LiF:Mg 等が知られており、この中で CsI:Na や CsI:Tl は X 線用 I. I. 管に応用されており、 CsBr:Tl も同様な用途への応用が試みられている。また RbBr:Eu , RbCl:Eu や LiF:Mg は熱輝尽性蛍光体であることが知られており、 KCl:Tl も輝尽現象を示すことが知られている。

ところで、この蛍光体は輝尽性蛍光体として被写体を透過した放射線を吸収せしめ、その後長波

長可視光および赤外線の一方またはその両方を照射することによって蛍光体が蓄積した放射線エネルギーを蛍光として放出させ、それを検出することによって被写体の放射線像を得る蓄積型放射線画像変換パネルとしても利用できることがわかっているが、このような放射線画像変換パネルとして使用する際には、人が被写体となる場合が多いので、被写体の被爆線量をできるだけ軽減させる必要から、それに用いる蛍光体としてはより輝尽発光効率の高い蛍光体が望まれている。また、読み取時間と解像力及び放射線画像変換パネルの読み取面積の関係から実用上 1 ミリ秒程度であるので、これ以下の輝尽発光寿命を有する蛍光体が望まれている。さらに、また読み取時に輝尽発光による残光があると SN 比を劣化させる原因となるので、この残光現象を示さない蛍光体が望まれている。

(発明の目的)

本発明はこのような要望に基づいてなされたものであり、より高輝度の輝尽発光を示す蛍光体を

-3-

提供することを目的としている。また、他の目的は、輝尽発起した際の発光時間が短い蛍光体を提供することを目的としている。さらにまた他の目的は、輝尽発光による残光がない蛍光体を提供することを目的としている。

(発明の構成)

本発明者等は前記本発明の目的に沿って高輝度の輝尽発光を示し、発光時間が短く、輝尽発光による残光がない蛍光体について種々検討した結果、下記組成式で表わされるアルカリハライド蛍光体により本発明の目的が達成される。

組成式が

$$\text{Cs}_{1-x} \cdot \text{M}_x^{\prime} \text{X} \cdot \text{aM}^{\#} \text{X}_2' \cdots \text{bM}^{\#} \text{X}_3' : \text{cTl} \cdot \text{dA}$$

(但し、 M' は Li , Na , K および Rb から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 $\text{M}^{\#}$ は Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Zn , Cd , Cu および Ni から選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、 $\text{M}^{\#}$ は Sc , Y , La , Ce , Pr , Nd , Pm , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , Al , Ga および In から選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、 X , X' および X''

-4-

は F , Cl , Br および I から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、 A は Er , Tb , Ce , Tm , Dy , Pr , Ho , Nd , Yb , Er , Gd , Lu , Sm , Y , Na , Ag , Cu , Mg , Pb , Bi , Mn , および In から選ばれる少なくとも一種の金属である。

また、 x , a , b , c および d はそれぞれ $0 \leq x < 0.9$, $0 \leq a < 0.5$, $0 \leq b < 0.5$, $0 \leq c < 0.2$, $0 \leq d < 0.2$ の範囲の数値である。ただし、 $x = 0$ のとき、 X は少なくとも二種のハロゲンである。) で表わされるアルカリハライド蛍光体である。

前記組成式を有する本発明のアルカリハライド蛍光体に、X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、前記蛍光体を可視光および赤外線の一方またはその両方を照射して輝尽発起すると、従来より知られているアルカリハライド蛍光体を用いて同様の操作を行った場合に比較して明らかに強い輝尽発起を示す。

また前記組成式を有する本発明のアルカリハライド蛍光体に、X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、前記蛍光体を可視光および赤

外線の一方またはその両方をその強度が矩形に変化するようにして照射し輝尽励起すると、従来より知られているアルカリハライド蛍光体を用いて同様の操作を行った場合に比較して明らかに輝尽励起光に対する応答性が良く、また、輝尽の残光も少ない。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明の前記組成式で表わされる蛍光体は以下に述べる製造方法で製造される。

先ず蛍光体原料としては、

I) LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, CsF, CsCl, CsBr, CsI のうちの 1 種もしくは 2 種以上、

II) BeF₂, BeCl₂, BeBr₂, BeI₂, MgF₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, CaF₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrF₂, SrCl₂, SrBr₂, SrI₂, BaF₂, BaCl₂, BaBr₂, BaI₂, ZnF₂, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, CdF₂, CdCl₂, CdBr₂, CdI₂, CuF₂, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, NiF₂, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂ のうちの 1 種

-7-

物群、Lu 化合物群、Sm 化合物群、Y 化合物群、Na 化合物群、Ag 化合物群、Cu 化合物群、Mg 化合物群、Pb 化合物群、Bi 化合物群、Mn 化合物群および In 化合物群のうちの 1 種もしくは 2 種以上の共付活剤原料が用いられる。

前記原料を化学量論的に

$Cs_{1-x} \cdot M^x X \cdot aM''X_2' \cdot bM'''X_3''' \cdot cTl \cdot dA$
(但し、M' は Li, Na, K および Rb から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、M'' は Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu および Ni から選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、M''' は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga および In から選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、X, X' および X'' は F, Cl, Br および I から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、A は Er, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Na, Ag, Cu, Mg, Pb, Bi, Mn および In から選ばれる少なくとも一種の金属である。

もしくは 2 種以上

III) ScF₃, ScCl₃, ScBr₃, ScI₃, YF₃, YCl₃, YBr₃, YI₃, LaF₃, LaCl₃, LaBr₃, LaI₃, CeF₃, CeCl₃, CeBr₃, CeI₃, PrF₃, PrCl₃, PrBr₃, PrI₃, NdF₃, NdCl₃, NdBr₃, NdI₃, EuF₃, EuCl₃, EuBr₃, EuI₃, CdF₃, CdCl₃, CdBr₃, CdI₃, TbF₃, TbCl₃, TbBr₃, TbI₃, DyF₃, DyCl₃, DyBr₃, DyI₃, HoF₃, HoCl₃, HoBr₃, HoI₃, ErF₃, ErCl₃, ErBr₃, ErI₃, TmF₃, TmCl₃, TmBr₃, TmI₃, YbF₃, YbCl₃, YbBr₃, YbI₃, LuF₃, LuCl₃, LuBr₃, LuI₃, AlF₃, AlCl₃, AlBr₃, AlI₃, CdF₃, CdCl₃, CdBr₃, CdI₃, InF₃, InCl₃, InBr₃, InI₃ のうちの 1 種もしくは 2 種以上、

IV) TiF₄, TiCl₄, TiBr₄, TiI₄, Ti₂O, Ti₂O₃ 等のタリウム化合物のうちの 1 種もしくは 2 種以上、および

V) Eu 化合物群、Tb 化合物群、Ce 化合物群、Tm 化合物群、Dy 化合物群、Pr 化合物群、Ho 化合物群、Nd 化合物群、Yb 化合物群、Er 化合物群、Gd 化合

-8-

また、x, a, b, c および d はそれぞれ
0 ≤ x < 0.9, 0 ≤ a < 0.5, 0 ≤ b < 0.5, 0 ≤ c < 0.2,
0 ≤ d < 0.2 の範囲の数値である。ただし、x = 0 のとき、X は少なくとも二種のハロゲンである。)なる混合組成式となるように上記 I)~V) の蛍光体原料を秤量し、ポールミル、ミキサー、ミキサーミル、乳針等を用いて充分に混合する。

本発明の蛍光体においては、輝尽発光輝度、輝尽励起光に対する応答性あるいは輝尽の残光の点から、前記組成式の b および c はそれぞれ、0 ≤ b < 10⁻² および 10⁻⁶ ≤ c ≤ 0.1 の範囲であることが好ましく、M'' は Y, La, Lu, Sm, Al, Ga, Cd および In から選ばれる少なくとも一種の三価金属であることが好ましく、X'' は F, Cl, Br および I から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであることが好ましく、M''' は Be, Mg, Ca, Sr および Ba から選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であることが好ましく、x = 0 の時 X は少なくとも 2 種のハロゲンであることが好ましい。

次に、得られた蛍光体原料混合物を石英ルツボ

或はアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行う。焼成温度は450乃至1000°Cが適当である。焼成時間は原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、一般には0.5乃至6時間が適当である。焼成雰囲気としては少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気、あるいは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気が好ましい。なお、上記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉碎し、しかる後焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、上記と同じ焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができる。また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のまま冷却する方が、得られた蛍光体の輝度をさらに高めることができる。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷

却部へ移動させて、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝度をより一層高めることができる。

焼成後得られる蛍光体を粉碎し、その後洗浄、乾燥、篩い分け等の蛍光体製造に於いて一般に採用されている各種操作によって処理して本発明の蛍光体を得る。

以上のようにして得られた本発明の蛍光体
 $Cs_{1-x} \cdot M_x^+ X \cdot aM''X_2^- \cdot bM'''X_3^- : cTl \cdot dA$ の輝度発光スペクトルを第1図に例示した。具体的な組成は下記の通りである。

0.98CsBr · 0.02RbI · 0.002Tl

すなわち前記蛍光体に80KVpのX線を照射した後、該蛍光体を発振波長が780nmの半導体レーザーで励起することによって測定した発光スペクトルである。

また第2図に本発明の蛍光体
 $Cs_{1-x} \cdot M_x^+ X \cdot aM''X_2^- \cdot bM'''X_3^- : cTl \cdot dA$ の輝度励起スペクトルを図示した。80KVpのX線が照射した前記蛍光体の輝度励起スペクトルである。

-11-

-12-

(実施例)

次に実施例によって本発明を説明する。

実施例1

各蛍光体原料を下記(1)~(17)に示されるように秤量した後、ポールミルを用いて充分に混合して17種類の蛍光体原料混合物を調合した。

(1) CsBr 202.2g (0.95モル)

CsI 12.99g (0.05モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

(2) CsBr 202.2g (0.95モル)

CsI 12.99g (0.05モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

NaBr 0.0412g (0.0004モル)

(3) CsBr 202.2g (0.95モル)

CsI 12.99g (0.05モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

AgBr 0.0751g (0.0004モル)

(4) CsBr 202.2g (0.95モル)

CsI 12.99g (0.05モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

Eu_2O_3 0.0704g (0.0002モル)

(5) CsBr 206.4g (0.97モル)

RbI 6.372g (0.03モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

(6) CsBr 191.5g (0.9モル)

RbI 21.24g (0.1モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

(7) CsBr 106.4g (0.5モル)

RbI 106.2g (0.5モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

(8) CsBr 191.5g (0.9モル)

RbI 21.24g (0.1モル)

BaF₂ 17.54g (0.1モル)

YF₃ 1.48g (0.01モル)

TlBr 0.568g (0.002モル)

(9) CsBr 191.5g (0.9モル)

RbI 21.24g (0.1モル)

BaF₂ 17.54g (0.1モル)

LaF₃ 1.96g (0.01モル)

Tl₂O 0.424g (0.001モル)

(10) CsBr	191.5g	(0.9モル)
NaI	14.99g	(0.1モル)
TlBr	0.568g	(0.002モル)
(11) CsBr	191.5g	(0.9モル)
NaI	14.99g	(0.1モル)
BaCl ₂	20.82g	(0.1モル)
AlF ₃	0.840g	(0.01モル)
TlBr	0.568g	(0.002モル)
(12) CsBr	191.5g	(0.9モル)
KBr	11.90g	(0.1モル)
Tl ₂ O	0.424g	(0.001モル)
(13) CsBr	191.5g	(0.9モル)
NaCl	5.84g	(0.1モル)
Tl ₂ O	0.424g	(0.001モル)
(14) CsBr	191.5g	(0.9モル)
LiF	2.59g	(0.1モル)
Tl ₂ O	0.424g	(0.001モル)
(15) CsF	136.7g	(0.9モル)
RbBr	16.54g	(0.1モル)
Tl ₂ O	0.424g	(0.001モル)

-15-

を第1表に示す。

比較例1

実施例において蛍光体原料を KCl 74.56g (1モル)、Tl₂O 0.424g (0.001モル)としたこと以外は実施例と同様にして蛍光体KCl:0.002Tlを得た。この蛍光体を用いて実施例1と同様にして比較試料(1)を得、更に実施例1と同様にHe-Ne レーザ(633nm、10mW)を用いて輝尽発光輝度を測定した。結果を第1表に併記する。

以下略

(16) CsCl	151.5g	(0.9モル)
LiF	2.59g	(0.1モル)
Tl ₂ O	0.424g	(0.001モル)
(17) CsI	233.8g	(0.9モル)
KI	16.60g	(0.1モル)
Tl ₂ O	0.424g	(0.001モル)

次に前記17種類の蛍光体原料混合物をそれぞれ石英ポートに詰めて電気炉に入れ焼成を行った。焼成は2容積%の水素ガスを含む窒素ガスを流速2500cc/分で流しながら650℃で2時間行い、その後室温まで放冷した。

得られた焼成物をポールミルを用いて粉碎した後、150メッシュの篩にかけて粒子径をそろえ、それぞれの蛍光体試料(1)~(17)を得た。

前記蛍光体試料(1)~(17)を夫々蛍光体を測定用ホルダーに詰めX線管球焦点から100cmの距離において管電圧80KVp、管電流100mAのX線を0.1秒照射した後、これを10mWのHe-Ne レーザ光(633nm、10mW)で励起し、その蛍光体から放射される輝尽による蛍光を光検出器で測定した。結果

-16-

第1表

	蛍光体の組成	輝尽発光輝度 λex=633nm
比較例1		
比較試料(1)	KCl:0.002Tl	1
実施例1		
試料(1)	0.95CsBr+0.05CsI:0.002Tl	122
試料(2)	0.95CsBr+0.05CsI: 0.002Tl,0.0004Na	146
試料(3)	0.95CsBr+0.05CsI: 0.002Tl,0.0004Ag	137
試料(4)	0.95CsBr+0.05CsI: 0.002Tl,0.0004Eu	141
試料(5)	0.97CsBr+0.03RbI:0.002Tl	153
試料(6)	0.9CsBr+0.1RbI:0.002Tl	102
試料(7)	0.7CsBr+0.3RbI:0.002Tl	78
試料(8)	0.9CsBr+0.1RbI+0.1BaF ₂ : 0.01YF ₃ :0.002Tl	118

試料 (9)	0.9CsBr + 0.1RbI + 0.1BaF ₂ + 0.01LaF ₃ :0.002Tl	113
試料 (10)	0.9CsBr + 0.1NaI:0.002Tl	86
試料 (11)	0.9CsBr + 0.1NaI + 0.1BaCl ₂ + 0.01AlF ₃ :0.002Tl	92
試料 (12)	0.9CsBr + 0.1KBr:0.002Tl	72
試料 (13)	0.9CsBr + 0.1NaCl:0.002Tl	68
試料 (14)	0.9CsBr + 0.1LiF:0.002Tl	73
試料 (15)	0.9CsF + 0.1RbBr:0.002Tl	52
試料 (16)	0.9CsCl + 0.1LiF:0.002Tl	59
試料 (17)	0.9CsI + 0.1KI:0.002Tl	65



第1表より、本発明の前記試料(1)~(17)の蛍光体の輝尽による発光輝度は、比較例1に示した従来の蛍光体KCl:0.002Tlよりなる比較試料(1)を同一条件で測定した輝尽による発光輝度より大である。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の蛍光体は放射線を照射した後に、可視光および赤外線の一方またはその両方を照射して輝尽励起したときの輝尽発光輝度が、従来のアルカリハライド蛍光体に比較して著しく増大するものである。また、本発明の蛍光体は放射線を照射した後に、可視光および赤外線の一方またはその両方を照射して輝尽励起したときの輝尽発光の応答特性および輝尽の残光特性についても、従来のアルカリハライド蛍光体に比較して改善される。

従って、本発明の蛍光体は特に放射線画像変換パネル用の蛍光体として有用である。

4. 図面の簡単な説明

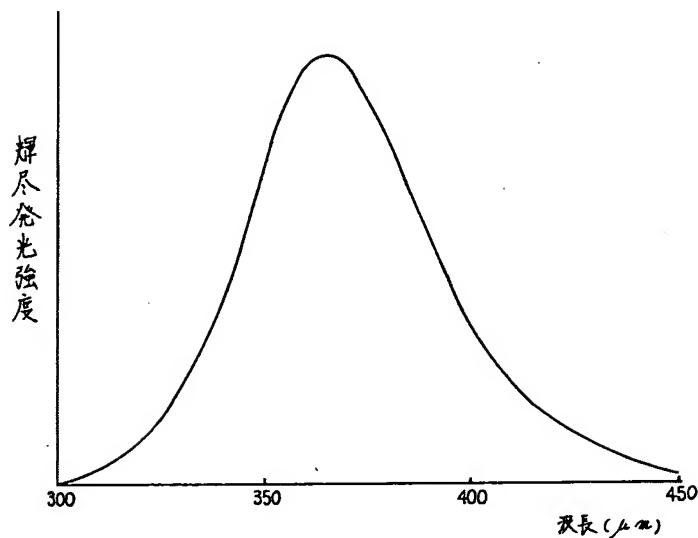
第1図は本発明の蛍光体の1例の示す輝尽発

光スペクトルである。

第2図は前記蛍光体の1例の輝尽励起スペクトルである。

代理人 弁理士 野田義親

第 1 図



第 2 図

